

**Process for the continuous anionic polymerization of at least one (meth) acrylic monomer in order to produce polymers with a high solids content**

Patent Number: ☐ US5886112

Publication date: 1999-03-23

Inventor(s): NOWE STEPHANE (FR); VUILLEMIN BRUNO (FR)

Applicant(s):: ATOCHEM ELF SA (FR)

Requested Patent: ☐ EP0749987, B1

Application Number: US19960665521 19960617

Priority Number (s): FR19950007131 19950615

IPC Classification: C08F2/00

EC Classification: B01J4/00B, B01J19/00R, B01J19/24D, C08F20/12, B01F13/00

Equivalents: CA2178995, CN1140180, CZ9601715, DE69601831D, DE69601831T, ES2129937T, ☐ FR2735480, JP3113205B2, ☐ JP9003102, KR206528, SK75196

---

**Abstract**

---

The process consists in mixing, for a period  $t_m$  less than the period of polymerization, in a micromixer, a flow  $F_m$  of monomer(s) to be (co)polymerized and a flow  $F_a$  of an initiator system leading to a propagation constant  $k_p(t)$  greater than or equal to  $500 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and in injecting, in a polymerization reactor, a flow  $F_r$  resulting from the mixing of the flows  $F_m$  and  $F_a$ , the concentration of monomer(s) in the flow  $F_r$  being at least 10% by weight.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 749 987 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**27.12.1996 Bulletin 1996/52**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C08F 20/12**

(21) Numéro de dépôt: **96401036.7**

(22) Date de dépôt: **13.05.1996**

(84) Etats contractants désignés:  
**BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

(30) Priorité: **15.06.1995 FR 9507131**

(71) Demandeur: **ELF ATOCHEM S.A.**  
**92800 Puteaux, Hauts de Seine (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Vuillemin, Bruno**  
**64000 Pau (FR)**

• **Nowe, Stéphane**  
**64360 Monein (FR)**

(74) Mandataire: **Luziau, Nelly et al**  
**ELF ATOCHEM S.A.,**  
**Département Propriété Industrielle,**  
**4-8, Cours Michelet,**  
**La Défense 10 - Cedex 42**  
**92091 Paris-La-Défense (FR)**

(54) **Procédé de polymérisation anionique en continu d'au moins un monomère (méth)acrylique pour l'obtention de polymères à haut taux de solide**

(57) Le procédé consiste à mélanger, pendant une durée  $t_m$  inférieure à la durée de polymérisation, dans un micromélangeur, un flux  $F_m$  de monomère(s) à (co) polymériser et un flux  $F_a$  d'un système d'amorçage con-

duisant à une constante de propagation  $k_p(t)$  supérieure ou égale à  $500 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et à injecter dans un réacteur de polymérisation, un flux  $F_r$  résultant du mélange des flux  $F_m$  et  $F_a$ , la concentration en monomère(s) dans le flux  $F_r$  étant d'au moins 10 % en poids.

**EP 0 749 987 A1**

## Description

La présente invention concerne un procédé de préparation de polymères (méth)acryliques ou de copolymères d'au moins un monomère (méth)acrylique par polymérisation anionique ultra rapide conduisant à un polymère ayant une masse et une polymolécularité contrôlées et à haut taux de solide.

L'obtention de polymères à haut taux de solide présente de nombreux avantages, notamment économiques (concentration élevée en polymère en fin de polymérisation, quantité réduite de solvant rendant plus aisée la récupération finale du polymère).

La polymérisation anionique des monomères (méth)acryliques est, en général, une polymérisation rapide, si bien qu'il est plus efficace de la conduire en continu. Cependant, elle est parfois si rapide qu'il est difficile de la contrôler.

Pour résoudre le problème du contrôle de la polymérisation en vue d'obtenir un polymère "monodisperse", c'est-à-dire avec un rapport  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ , ou polymolécularité, voisin de 1, la demande de brevet japonais JP-A-60-56910 propose d'utiliser un mélangeur statique permettant de mélanger rapidement et uniformément le flux de monomère et le flux d'amorceur avant la polymérisation dans un réacteur tubulaire.

Le but visé d'obtenir une polymolécularité voisine de 1 est atteint, mais au prix de plusieurs limites :

- la concentration appropriée du ou des monomère(s) dans le flux de monomère est théoriquement de 1 à 50 % en poids. Cependant, la viscosité de la solution du polymère formé augmente avec la concentration, rendant alors difficile l'opération de mélange et ayant pour conséquence une distribution encore plus large des masses moléculaires du polymère vivant final. Les deux seuls exemples de cette demande de brevet japonais utilisent des solutions de monomère de faible concentration, conduisant, en fin de polymérisation à un milieu à faible taux de solide (inférieur à 10 % en poids en supposant une conversion de 100 %).
- Par ailleurs, il est préconisé, dans cette demande de brevet japonais, pour éviter les réactions secondaires, de maintenir une température de polymérisation de  $-100^\circ\text{C}$  à  $+20^\circ\text{C}$  et, en particulier, dans le cas de monomères polaires comme les (méth)acrylates, de conduire la polymérisation de préférence à une température inférieure à  $-40^\circ\text{C}$ . Les polymérisations décrites dans les exemples sont effectuées à  $-78^\circ\text{C}$ .
- En outre, le réacteur de polymérisation est, de préférence, tubulaire pour faciliter l'échange de chaleur due à l'exothermie de la réaction. Ce type de réacteur n'est, cependant, pas approprié pour des réactions de polymérisation ultrarapides car le temps de polymérisation est trop court pour pouvoir échanger les calories dues à la réaction exothermique de la polymérisation.

Il est connu que la cinétique de polymérisation anionique est dépendante des conditions de polymérisation, particulièrement de la température de réaction et de la concentration du système d'amorçage.

L'enseignement de la demande de brevet japonais mentionnée précédemment conduit à utiliser un système d'amorçage et des conditions de polymérisation qui entraînent une constante de propagation qui serait, à  $-40^\circ\text{C}$  (température limite supérieure préférée pour le cas du monomère méthacrylate de méthyle, selon ce document), d'environ  $100 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , ce qui ne permet pas des réactions ultrarapides.

Par contre, avec un système d'amorçage tel que celui décrit dans le document EP-A-524054, c'est-à-dire un mélange d'un amorceur et d'un ligand du type alcoxyalcoolate, la constante de propagation de la réaction ( $k_p(t)$ ) est, pour le méthacrylate de méthyle, supérieure ou égale à  $10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à  $0^\circ$  et à  $10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à  $-40^\circ\text{C}$ . Avec un tel amorceur, la réaction est donc ultra rapide, à tel point qu'il est difficile de la contrôler même lorsqu'elle est réalisée en continu. (Les constantes de propagation mentionnées précédemment, pour le cas de la demande de brevet japonais comme pour le cas du document EP-A-524054, ont été déterminées, par la Demanderesse, par la méthode de G.V. Schultz dans European Polymer Journal - Vol. 10, pages 121-130 - 1974).

La société déposante a donc cherché à mettre au point un procédé de polymérisation anionique permettant, en particulier, des réactions ultra rapides, pouvant être effectué même sans la nécessité d'opérer avec des réacteurs tubulaires et sans s'astreindre à des conditions de polymérisation isothermes de manière à éviter les réactions secondaires, en contrôlant la masse moléculaire du polymère obtenu ainsi que sa polymolécularité pour qu'elle atteigne une valeur souhaitée, et en parvenant à une concentration en polymère obtenu supérieure à celles des procédés connus à ce jour, qui est inférieure à 10 % en poids.

Le procédé selon l'invention, pour préparer en continu des homopolymères (méth)acryliques ou des copolymères à partir d'au moins un monomère (méth)acrylique, consiste à mélanger, pendant un temps  $t_m$ , un flux  $F_m$  comprenant le ou les monomère(s) à (co)polymériser et un flux  $F_a$  d'un système d'amorçage de (co)polymérisation, le rapport des flux  $F_m$  et  $F_a$  étant maintenu constant, puis à injecter en continu, dans un réacteur de (co)polymérisation, le flux  $F_r$  résultant du mélange des flux  $F_m$  et  $F_a$  et est caractérisé en ce que le mélange des flux  $F_m$  et  $F_a$  est réalisé dans un micro mélangeur, en utilisant un système d'amorçage conduisant à une constante de propagation  $k_p(t)$  supérieure ou égale à  $500 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , à une température initiale  $T_0$ , le temps de séjour,  $t_m$ , dans le micro mélangeur étant inférieur au temps de (co)polymérisation et la concentration en monomère(s) dans le flux  $F_r$  étant supérieure à 10 % en poids.

Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, la température initiale  $T_0$  est déterminée pour permettre une polymérisation quasi adiabatique.

Conformément à la présente invention, on assure un mélange des réactifs (monomère(s) et système d'amorçage) pratiquement sans amorçage dans le micromélangeur, ce qui permet d'effectuer ensuite la polymérisation dans n'importe quel type de réacteur, avec une forte concentration en monomère (ce qui conduit à un produit final à haut taux de solide), car une viscosité élevée n'est pas atteinte lors du mélange, et en fixant la température initiale de mélange (ou de polymérisation), on peut d'une part, opérer dans des conditions adiabatiques et, d'autre part, garantir un amorçage contrôlé, donc un bon contrôle de la masse moléculaire et de la polymolécularité dans les limites choisies et habituellement utilisées pour les applications matériaux (plaques extrudées, granulés pour pièces injectés, etc.), par exemple une polymolécularité inférieure à 3.

Par ailleurs, la présente invention offre l'avantage complémentaire de conduire, dans le cas de la fabrication des polyméthacrylates, à une structure majoritairement syndiotactique, même à des températures finales de polymérisation élevées.

Par le procédé selon l'invention, on peut former des homopolymères, des copolymères statistiques ou des copolymères séquencés.

Les monomères que l'on peut (co)polymériser par le procédé de l'invention sont choisis notamment dans le groupe comprenant les monomères (méth)acryliques, les maléimides, vinyl aromatiques et les diéniques.

Le terme "monomère (méth)acrylique", tel qu'employé ci-dessus, signifie un monomère choisi parmi les (méth)acrylates de formule respectivement :

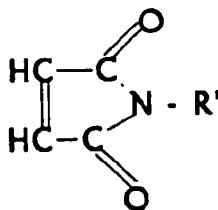


dans laquelle R est choisi parmi les radicaux alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ , linéaires ou ramifiés, primaires, secondaires ou tertiaires, cycloalkyle en  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{18}$ , (alcoxy en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ )-alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ , (alkylthio en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ )-alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ , aryle et arylalkyle, ces radicaux étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène et/ou au moins un groupe hydroxyle après protection de ce groupe hydroxyle, les groupes alkyle ci-dessus étant linéaires ou ramifiés ; les (méth)acrylates de glycidyle, de norbornyle, d'isobornyle, les mono- et di-(alkyl en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ )-(méth)acrylamides.

Comme exemples de méthacrylates utiles, on peut citer les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de 2,2,2-trifluoroéthyle, de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, de sec.-butyle, de tert.-butyle, de n-amyle, d'i-amyle, de n-hexyle, de 2-éthylhexyle, de cyclohexyle, d'octyle, d'i-octyle, de nonyle, de décyle, de lauryle, de stéaryle, de phényle, de benzyle, de  $\beta$ -hydroxy-éthyle, d'isobornyle, d'hydroxypropyle, d'hydroxybutyle. Le monomère méthacrylique préféré est le méthacrylate de méthyle.

Comme exemples d'acrylates de la formule ci-dessus, on peut citer les acrylates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, de sec.-butyle, de tert.-butyle, d'hexyle, de 2-éthylhexyle, d'isooctyle, de 3,3,5-triméthylhexyle, de nonyle, d'isodécyle, de lauryle, d'octadécyle, de cyclohexyle, de phényle, de méthoxyméthyle, de méthoxyéthyle, d'éthoxyméthyle et d'éthoxyéthyle.

Le terme "maléimide", tel qu'employé ci-dessus, désigne un monomère maléimide non substitué ou un monomère maléimide N-substitué de formule :



dans laquelle R' est un radical alkyle, arylalkyle, aryle ou alkylaryle ayant de 1 à 12 atomes de carbone. Des exemples non limitatifs sont : le N-éthyl-maléimide, le N-isopropylmaléimide, le N-n-butylmaléimide, le N-isobutylmaléimide, le N-tert.-butylmaléimide, le N-n-octylmaléimide, le N-cyclohexylmaléimide, le N-benzylmaléimide et le N-phénylmaléimide. Le maléimide préféré est le N-cyclohexylmaléimide.

Par monomères vinylaromatiques, on entend un monomère aromatique à insaturation éthylénique tel que styrène, vinyltoluène, alphaméthylstyrène, méthyl-4-styrène, méthoxy-4-styrène, éthyl-4-styrène, diméthyl-3,4-styrène, tert.butyl-3-styrène, dichloro-2,4-styrène, dichloro-2,6-styrène, vinyl-1-naphtalène, vinyl-2-pyridine et vinyl-4-pyridine.

Par monomère diénique, on entend un diène choisi parmi les diènes linéaires ou cycliques, conjugués ou non-conjugués comme par exemple le butadiène, l'isoprène, le 1,3-pentadiène.

Dans la (co)polymérisation des monomères ci-dessus, le système d'amorçage est composé d'un amorceur et, éventuellement, d'un ligand, conduisant à une constante de propagation supérieure ou égale à  $500 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

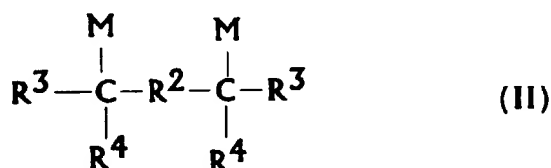
Comme amorceur, on peut utiliser un amorceur monofonctionnel de formule générale (I) :



dans laquelle :

- M désigne un métal alcalin ou alcalino-terreux ; et
- $\text{R}^1$  désigne :
  - un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée, contenant 2 à 6 atomes de carbone ; ou
  - un radical aryle à un ou plusieurs cycles, éventuellement substitué ; ou
  - un radical alcényl en  $\text{C}_2\text{-C}_6$  substitué par aryle ou alkylaryle ; ou
  - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant 1 à 6 atomes de carbone, substitué par au moins un groupe phényle,

ou un amorceur monofonctionnel anionique des (méth)acrylates choisi par exemple parmi les  $\alpha$ -lithioisobutyrate et les amidures, ou encore un amorceur bifonctionnel de formule (II) :



dans laquelle :

- M est tel que défini ci-dessus ; et
- $\text{R}^2$  représente une radical organique divalent, aliphatique, cycloaliphatique, aromatique ou comportant au moins un groupement cycloaliphatique ou aromatique,  $\text{R}^2$  pouvant comporter des substituants, et
- $\text{R}^3$  et  $\text{R}^4$  représentent chacun indépendamment un radical organique monovalent, aliphatique, cycloaliphatique, aromatique ou comportant au moins un groupement cycloaliphatique ou aromatique,  $\text{R}^3$  et  $\text{R}^4$  pouvant comporter des substituants.

A titre d'exemples d'amorceurs monofonctionnels de formule (I), on peut citer le sec.-butyllithium, le n-butyllithium, le fluorényllithium, l'alphaméthylstyryllithium, le 1,1-diphénylhexyllithium (DPHLi), le diphenylméthyllithium ou -sodium ou -potassium et le 1,1-diphényl-3-méthylpentyl-lithium.

A titre d'exemples d'amorceurs bifonctionnels de formule (II), on peut citer le 1,1,4,4-tétraphényl-1,4-dilithiobutane, le 1,1,4,4-tétraphényl-1,4-disodiobutane.

On peut aussi utiliser des précurseurs d'amorceurs bifonctionnels bien connus, comme le naphtalène lithium, le naphtalène sodium, le naphtalène potassium et leurs homologues.

Par ailleurs, de façon particulièrement préférée, on associe à l'amorceur tel que défini ci-dessus au moins un ligand constitué par un alcoolate de métal alcalin de formule (III) ou (IV) :





dans laquelle :

- $M^1$  représente un métal alcalin ;
- $R^5$  est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical arylalkyle dans lequel le reste alkyle est en  $C_1-C_6$ , ou un radical alkylaryle dans lequel le groupe alkyle a de 1 à 6 atomes de carbone ;
- $R^6$  est un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 4 atomes de carbone ;
- $n$  est le nombre entier 1, 2 ou 3.

Comme exemples de tels alcoolates, on peut citer ceux dans lesquels le radical  $R^5$  est un radical méthyle, éthyle, butyle et benzyle,  $R^5$  étant avantageusement le radical méthyle, et  $R^6$  est le radical éthylène, propylène, butylène, isopropylène,  $R^6$  étant de préférence le radical éthylène.  $M^1$  est le lithium, le sodium ou le potassium, et représente, de préférence, le lithium.

Des exemples particuliers sont les suivants :

- $CH_3(OCH_2CH_2)OLi$
- $CH_3(OCH_2CH_2)_2OLi$
- $CH_3(OCH_2CH_2)_3OLi$
- $nBu(OCH_2CH_2)_2OLi$
- $Et(OCH_2CH_2)_2OLi$
- $Li(OCH_2CH_2)_2OLi$
- $Li(OCH_2CH_2)_3OLi$

Les alcoolates des formules (III) et (IV) sont préparés, par exemple, par réaction respectivement de  $R^5(OR^6)_nOH$  ou  $H(OR^6)_nOH$  avec toute base dont le pKa est supérieur au pKa du couple  $R^5(OR^6)_nOM^1/R^5(OR^6)_nOH$  ou du couple  $M^1(OR^6)_nOM^1/H(OR^6)_nOH$ . Ainsi, les alcoolates de lithium peuvent être préparés par réaction avec du lithium métallique ou par réaction avec un composé organométallique de lithium en solvant polaire ou apolaire.

Le rapport molaire du ligand de formule (III) ou (IV) à l'amorceur dans le système d'amorçage tel que défini ci-dessus peut varier dans les limites très larges. La quantité de ligand (III) ou (IV) doit être suffisante pour permettre la formation d'un complexe avec le centre actif de polymérisation et ainsi stabiliser ce dernier. La quantité de ligand (III) ou (IV) dépend de l'amorceur choisi et de monomères à (co)polymériser. Le rapport molaire ligand (III) ou (IV)/amorceur est généralement compris entre 1 et 50. Pour l'obtention de meilleurs résultats, ce rapport est compris, de préférence, entre 1 et 10.

Le ou les monomère(s) peuvent être en solution dans au moins un solvant aprotique, polaire ou non polaire, choisi parmi les solvants aromatiques, tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène ou les solvants tels que le tétrahydrofurane, le diglyme, le tétraglyme, l'ortho-terphényle, le biphenyle, la décane, la tétraline ou le diméthylformamide. L'amorceur et le ligand associé sont en solution dans un solvant du même type.

Conformément au procédé selon l'invention, on choisit une température  $T_0$  tenant compte des conditions quasi adiabatiques et de la température finale désirée.  $T_0$  peut être comprise entre - 100 et + 100°C, de préférence entre - 70 et + 20°C.

Selon l'invention, dans le flux combiné  $Fr$ , la concentration en amorceur est généralement comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^{-1}$  mole/l et la concentration en monomère(s) peut être avantageusement de 10 à 100 % en poids, notamment de 30 % à 70 % en poids.

Dans la présente description, on entend par "temps de polymérisation" la durée de la polymérisation que l'on peut considérer comme commençant lorsque les flux  $Fm$  et  $Fa$  sont injectés dans le micromélangeur et comme finissant lorsque l'on n'observe pratiquement plus d'exothermie due à la réaction de polymérisation. On peut aussi facilement déterminer ce temps de polymérisation, comme il est bien connu, à partir des constantes de propagation et des conditions de réaction (par exemple, concentration en amorceur, température).

Selon l'invention, on peut utiliser tout micromélangeur permettant un très faible temps de séjour et nécessairement un temps de séjour inférieur au temps de polymérisation, par exemple un micromélangeur de type cyclone (ou à jets tangentiels) ou du type à jets d'impacts, par exemple les micromélangeurs utilisés dans les polymérisations RIM (Réaction Injection Molding).

Comme réacteur de polymérisation, on peut utiliser un réacteur tubulaire, un réacteur agité continu, un réacteur à film mince, une tour d'atomisation, une extrudeuse dégazeuse ou toute autre installation où s'effectue le dégazage. Lorsque le réacteur est du type tour d'atomisation, extrudeuse dégazeuse ou toute autre installation où a lieu le dé-

gazage, on récupère le polymère par dévolatilisation des solvants et monomères résiduels dans le réacteur lui-même.

Comme indiqué précédemment, dans les conditions de l'invention, la vitesse de polymérisation est ultra rapide. L'échange de chaleur est donc difficile. Pour le faciliter, on peut employer tout réacteur permettant la régulation de la température de polymérisation en utilisant la chaleur latente de vaporisation des volatils présents dans le milieu.

Par ailleurs, on maintient généralement des rapports constants de flux de monomère(s) et d'amorceur par tout système approprié et, par exemple, grâce à l'utilisation de pompes à piston ou à membranes, assistées d'un système amortisseur de pulsation et couplés entre elles pour assurer des pulsations en phase ou bien grâce à l'utilisation de moyens de contrôle de débits, tels que des vannes de régulation.

Comme indiqué ci-dessus, la (co)polymérisation est conduite dans des conditions adiabatiques, ce qui est intéressant car il n'y a pas à fournir d'énergie au cours de la polymérisation. Par ailleurs, la température finale étant plus élevée, il est plus facile de dégazer la solution de (co)polymère obtenue, et la viscosité plus faible de cette dernière permet une manipulation ou un transport plus aisé. En outre, la rapidité du procédé permet une productivité plus élevée.

La présente invention permet aussi la préparation de copolymères séquencés : la première séquence polymère est préparée comme décrit ci-dessus ; c'est une séquence polymère vivante ; dans un deuxième micromélangeur, situé avant le réacteur de polymérisation, on injecte un flux d'un second monomère, le polymère vivant déjà formé jouant le rôle de macroamorceur pour la polymérisation de ce second monomère, et le cas échéant, on injecte ensuite, dans un troisième micromélangeur, un flux d'un troisième monomère, le copolymère biséquencé vivant déjà formé jouant le rôle de macroamorceur pour la polymérisation de ce troisième monomère.

Pour préparer un polymère séquencé, il est aussi possible d'utiliser comme amorceur un polymère vivant formé indépendamment du présent procédé à partir de monomères (méth)acryliques, vinylaromatiques ou diéniques conjugués par exemple, et de l'injecter dans le premier micromélangeur au lieu de la solution du système d'amorçage mentionné précédemment.

Pour obtenir les (co)polymères recherchés à partir des (co)polymères vivants, on désactive ces derniers par réaction avec une source de protons consistant notamment en un alcool, de l'eau ou un acide protonique ; et, le cas échéant, on conduit une transestérification ou une hydrolyse en milieu acide du (co)polymère obtenu.

Les (co)polymères selon l'invention sont obtenus avec des concentrations dans le milieu de polymérisation supérieures ou égales à 10 % en poids ; ils ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 5 000 et 500 000, et une polymolécularité inférieure à 3.

Dans le cas où le monomère est le méthacrylate de méthyle, le poly(méthacrylate de méthyle) obtenu a généralement une syndiotacticité supérieure à 65 %.

### Exemple 1 (comparatif)

L'installation de polymérisation utilisée est celle représentée de façon schématique sur la Figure 1 : une solution du système d'amorçage est préparée dans une capacité C1, et une solution du monomère, dans une capacité C2. Chacun des deux flux est adressé à un échangeur E pour être amené à la température initiale de polymérisation  $T_0$  ; les deux flux sont adressés ensuite à un mélangeur M, qui dans cet exemple est un mélangeur statique, comme décrit dans la demande de brevet JP60-56910, puis au réacteur de polymérisation R, qui est un réacteur tubulaire usuel.

Le méthacrylate de méthyle (MMA) utilisé est purifié par passage sur tamis moléculaire, puis sur alumine ; le toluène utilisé est purifié sur tamis moléculaire.

Dans la capacité C1, on prépare une solution dans le toluène du système d'amorçage DPHLi/CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OLi de rapport molaire 1/10, à  $1,7 \times 10^{-2}$  mole/l de DPHLi. Dans la capacité C2, on stocke une solution de MMA à 312,5 g/l dans le toluène. Le taux de MMA visé dans la solution de polymère est de 21 % en poids. Le flux de la solution de MMA de 4 l/h et le flux de la solution du système d'amorçage de 2 l/h sont amenés à la température de 40°C, grâce aux échangeurs E, puis mélangés à travers le mélangeur statique M. Les solutions sont véhiculées grâce à des pompes à piston, résistant à 300 bars, placées en amont du mélangeur. L'installation de ces pompes ne permettent pas un rapport de flux constant.

Le temps de séjour dans le mélangeur statique est de 1,6 s, et le temps de polymérisation de 0,5 s.

La solution de polymère obtenue est collectée dans la capacité C3 où elle est désactivée par l'ajout d'une solution MeOH/acide acétique. Le taux de conversion, déterminé par la mesure du taux de monomère résiduel, par chromatographie en phase gazeuse, est supérieur à 99 %.

Les caractéristiques du PMMA synthétisé sont :

$$\overline{Mn} = 58\,000$$

$$\overline{Mw}/\overline{Mn} = 3,9$$

La constante de propagation  $k_p$  (-40°C) est d'environ  $9 \pm 2 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

L'utilisation d'un mélangeur statique n'est pas adaptée à ce procédé de polymérisation et conduit à un polymère

d'indice de polymolécularité élevé. Les conditions de réaction entraînent un temps de mélange supérieur au temps de polymérisation.

### Exemple 2 (comparatif)

On conduit la polymérisation comme décrit à l'exemple 1, à la différence que la concentration visée en PMMA est de 30 %, d'où il résulte que la concentration en MMA dans le flux de monomère est de 446 g de MMA par litre et celle en amorceur dans le deuxième flux est à  $2,4 \times 10^{-2}$  moles de DPHLi par litre.

Lors de la mise en régime du réacteur, on constate une pression, au refoulement des pompes, supérieure à 200 bars, ce qui met en marche le système protégeant les pompes à piston. On arrête la polymérisation. L'absence de contrôle de la distribution de masse moléculaire conduit à la synthèse d'une proportion de très haute masse, qui augmente fortement la viscosité du milieu.

Le fait d'avoir augmenté le taux de solide a accru le mauvais contrôle de la polymérisation qui n'a pu être obtenue. L'utilisation d'un mélangeur statique n'est pas possible dans ces conditions.

### Exemple 3 (comparatif)

On procède comme à l'exemple 2, à la différence que la température initiale  $T_0$  est de  $-5^\circ\text{C}$ . Le temps de séjour dans le mélangeur statique est de 1,6 s. Le temps de polymérisation est d'environ 0,45 s.

Le taux de conversion mesuré après polymérisation est de 98,7 %.

Les caractéristiques du PMMA synthétisé sont :

$$\overline{M}_n = 37\,000$$

$$\overline{M}_w/\overline{M}_n = 7,2$$

La constante de propagation  $k_p$  ( $-5^\circ\text{C}$ ) est d'environ  $25 \pm 5 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

On a procédé comme à l'exemple 2, mais en augmentant la température de manière à diminuer la viscosité finale, qui est très dépendante de la température.

On a pu obtenir une polymérisation, mais les flux non constants ainsi que la durée longue du mélange ont conduit à une polymolécularité très élevée.

### Exemple 4 (comparatif)

On procède comme à l'exemple 1, à ceci près que l'on couple les pompes à piston de façon qu'elles soient parfaitement en phase, afin de conserver un rapport de flux parfaitement constant.

Les caractéristiques du PMMA synthétisé sont :

$$\overline{M}_n = 60\,000$$

$$\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3,4$$

Le fait de travailler avec des rapports de flux constants a permis d'améliorer l'indice de polymolécularité qui reste cependant trop élevé.

### Exemples 5 à 12

On remplace le mélangeur statique de l'exemple 1 par un module de micromélange composé d'un séparateur de flux divisant le flux (1) de système d'amorçage et le flux (2) de MMA en deux, les quatre flux résultants alimentant un micromélangeur (3) à flux tangentiels (de type cyclone) relié à un réacteur R, comme représenté à la figure 2.

La figure 3 est une vue en coupe transversale du micromélangeur de la figure 2. Les entrées (1) et (2) permettent respectivement l'introduction des flux du système d'amorçage et de monomère ; le mélange a lieu dans la chambre (3) du micromélangeur et le flux combiné se dirige vers le réacteur tubulaire dont la section (4) est représentée en pointillé.

Pour conduire les exemples 5 à 11, on utilise un micromélangeur dont la chambre de mélange a un volume de 0,3 ml, et pour conduire l'exemple 12, on utilise un micromélangeur dont la chambre de mélange a un volume de 3  $\mu\text{l}$ .

On conduit la polymérisation du PMMA comme à l'exemple 1. On maintient constant le rapport flux de monomère/flux de système d'amorçage en utilisant des pompes à piston couplées et en phase. Les polymérisations effectuées dans le réacteur tubulaire après le micromélangeur sont adiabatiques.

Les caractéristiques du procédé et celles du PMMA synthétisé pour chacun de ces exemples 5 à 12 sont rapportées



dans le tableau 1 ci-après.

Dans ces exemples, le temps de polymérisation est supérieur au temps de mélange et on obtient alors des polymolécularités toutes inférieures à 2,5 et une pression au refoulement des pompes faible.

La comparaison des exemples 2 et 5 montre que la polymérisation peut être conduite à 30 % de polymère lorsque les rapports de flux sont constants et le temps de mélange inférieur au temps de polymérisation.

Les exemples 5 à 7 montrent que même en faisant varier les températures de polymérisation, la réaction est bien contrôlée.

On peut aussi noter que, lorsque le temps de mélange est très faible, la polymolécularité est très faible (exemple 12).

En outre, même quand la température finale est très élevée (exemple 11), la polymérisation est quantitative, l'indice de polymolécularité et les masses molaires contrôlés.

Ce procédé permet donc de travailler à des températures de polymérisation inaccessibles habituellement et conduisant à des taux élevés de solide.

Avec un système d'amorçage conduisant à une constante de propagation ( $k_p$ ) très élevée, donc très supérieure à la constante de propagation des réactions secondaires, comme c'est le cas dans l'invention, on peut avoir une polymérisation bien contrôlée.

TABLEAU 1

Exemples	5	6	7	8	9	10	11	12
Rapport métallique	5	5	5	5	5	4	5	5
Ligand/Amorceur								
Concentration en amorceur dans le flux total [M] x 10 <sup>3</sup> (mole/l)	8,86	8,86	10,4	10,4	8,86	8,86	17	8,61
Concentration en monomère dans le flux total (% en poids)	30	30	35	35	30	30	40	20
Temps de séjour dans le micromélangeur (seconde)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,11	5 x 10 <sup>-4</sup>
Flux total (Kg/h)	24	24	24	24	24	24	11	24
Temps de polymérisation (seconde)	0,20 +/- 0,05	0,2 +/- 0,05	0,18 +/- 0,05	0,18 +/- 0,05	0,18 +/- 0,05	0,30 +/- 0,06	0,25 +/- 0,05	0,25 +/- 0,05
Température initiale de Polymérisation To (°C)	-40	-29	-26	-20	-38	-21	-13	-21
Température finale de Polymérisation enregistrée (°C)	59 +/- 5	71 +/- 5	88 +/- 5	91 +/- 5	62 +/- 5	80 +/- 5	96 +/- 5	44 +/- 5
Mn	41 100	41 600	38 000	37 400	41 600	42 200	36 600	49 900
Mw/Mn	1,65	2	1,84	2,02	1,82	2,44	2,24	1,48
Conversion (%)	99,8	99,0	96,4	95,5	99,6	98,2	92,2	99,8
Tacticité (% en triades syndiotactiques)	72	72	71	70	74	69	66	73

**Exemples 13** : Synthèse d'homopolymères d'acrylate de tert-butyle

On opère comme à l'exemple 5 avec les différences suivantes :

Le méthacrylate de méthyle est remplacé par de l'acrylate de tert-butyle. La concentration en amorceur dans le flux total est de  $4,5 \times 10^{-3}$  mol/l. La concentration en monomère dans le flux total est de 15 % en poids. Le temps de séjour dans le micromélangeur est de 0,1 s. Le flux total est de 12 kg/h. La température initiale de polymérisation est de  $-40^{\circ}\text{C}$ . La température finale de polymérisation est de  $0^{\circ}\text{C} \pm 5$ .

Résultats

$$\overline{M}_n = 45\,200$$

$$I_p = 1,45$$

$$\text{Conversion} = 99,8 \%$$

**Exemple 14** : Synthèse de copolymère séquencé polyacrylate de tert-butyle-b-PMMA.

On opère comme à l'exemple 5. Cependant, l'amorceur utilisé dans cet exemple est le polymère d'acrylate de tert-butyle vivant préparé à l'exemple 13. La concentration en monomère MMA dans le flux total est de 15 % en poids. La température initiale de polymérisation est la température finale de la polymérisation de l'exemple 13, soit  $0^{\circ}\text{C}$ . La température finale de polymérisation est de  $51^{\circ}\text{C} \pm 5$ .

Résultats

$$\overline{M}_n = 71\,000$$

$$I_p = 2,05$$

$$\text{Conversion} = 99,5 \%$$

**Exemple 15** : Synthèse de copolymère séquencé polybutadiène-b-PMMA.

On opère comme à l'exemple 14, mais on utilise, comme amorceur, du polybutadiène vivant préparé de la manière suivante :

A 15l de toluène préalablement purifié, on ajoute, à  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $70 \times 10^{-3}$  mole de sec-butyllithium, puis 1350 g de butadiène. On laisse polymériser pendant 24 h. On ajoute alors  $70 \times 10^{-2}$  mole de méthoxyéthoxylate de lithium et  $70 \times 10^{-3}$  mole de diphenyléthylène. Une coloration rouge apparaît. Après 15 mn, la solution de polybutadiène (PBD) vivant, utile comme macroamorceur, est prête :  $\overline{M}_n = 25\,000$  (étalon PBD);  $I_p = 1,17$ .

La température finale après la polymérisation de la séquence PMMA est de  $48^{\circ}\text{C} \pm 5$ . Le taux de conversion est de 99,6 %.

Résultats pour le copolymère

$$\overline{M}_n = 104\,000 \text{ (étalon PMMA)}$$

$$I_p = 1,96$$

**Exemple 16**

On opère comme à l'exemple 15, mais pour préparer le polymère macroamorceur, on utilise, au lieu du butadiène, un mélange 50/50 en poids de butadiène et de styrène.

La température finale de polymérisation, après formation de la séquence PMMA, est de  $46^{\circ}\text{C} \pm 5$ . Le taux de conversion est de 99,6 %. Le macroamorceur et le copolymère final sont caractérisés en GPC/étalon PMMA-Macroamorceur. copoly BD/Styrène :  $\overline{M}_n = 35\,000$ ;  $I_p = 1,26$ .

Copolymère final =

$$\overline{M}_n = 89\,000$$

$$I_p = 2,55$$

## Revendications

1. Procédé pour préparer en continu des homopolymères (méth)acryliques ou des copolymères à partir d'au moins un monomère (méth)acrylique, consistant à mélanger, pendant un temps  $t_m$ , un flux  $F_m$  comprenant le ou les monomère(s) à (co)polymériser et un flux  $F_a$  d'un système d'amorçage de (co)polymérisation, le rapport des flux  $F_m$  et  $F_a$  étant maintenu constant, puis à injecter en continu, dans un réacteur de (co)polymérisation, le flux  $F_r$  résultant du mélange des flux  $F_m$  et  $F_a$ , caractérisé en ce que le mélange des flux  $F_m$  et  $F_a$  est réalisé dans un micro mélangeur en utilisant un système d'amorçage conduisant à une constante de propagation  $k_p(t)$  supérieure ou égale à  $500 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à une température initiale  $T_0$ , le temps de séjour,  $t_m$ , dans le micro mélangeur étant inférieur au temps de (co)polymérisation et la concentration en monomère(s) dans le flux  $F_r$  étant supérieure à 10 % en poids.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température initiale  $T_0$  est déterminée pour permettre une polymérisation quasi adiabatique.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'on choisit le ou les monomère(s) polymérisable(s) par voie anionique parmi les monomères méthacryliques, les monomères acryliques, les maléimides, vinylaromatiques et diéniques.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'on choisit, comme amorceur, un amorceur monofonctionnel de formule (I) :

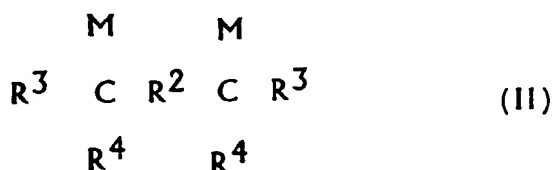


dans laquelle :

- M désigne un métal alcalin ou alcalino-terreux ; et
- $R^1$  désigne :
  - un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée, contenant 2 à 6 atomes de carbone ; ou
  - un radical aryle à un ou plusieurs cycles, éventuellement substitué ; ou
  - un radical alcényle en  $C_2-C_6$  substitué par aryle ou alkylaryle ; ou
  - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant 1 à 6 atomes de carbone, substitué par au moins un groupe phényle,

ou un amorceur monofonctionnel anionique des (méth)acrylates choisi parmi les  $\alpha$ -lithioisobutyrate et les amides,

ou bien un amorceur bifonctionnel de formule (II)



dans laquelle :

- M est tel que défini ci-dessus ; et
- $R^2$  représente un radical organique divalent, aliphatique, cycloaliphatique, aromatique ou comportant au moins un groupement cycloaliphatique ou aromatique,  $R^2$  pouvant comporter des substituants, et
- $R^3$  et  $R^4$  représentent chacun indépendamment un radical organique monovalent, aliphatique, cycloaliphatique, aromatique ou comportant au moins un groupement cycloaliphatique ou aromatique,  $R^3$  et  $R^4$  pouvant comporter des substituants.

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'on associe à l'amorceur au moins un ligand constitué par un alcoolate de métal alcalin de formule (III) ou (IV) :



dans laquelle :

- $M^1$  représente un métal alcalin ;
- $R^5$  est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical arylalkyle dans lequel le reste alkyle est en  $C_1-C_6$ , ou un radical alkylaryle dans lequel le groupe alkyle a de 1 à 6 atomes de carbone ;
- $R^6$  est un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 4 atomes de carbone ;
- $n$  est le nombre entier 1, 2 ou 3.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le rapport molaire ligand/amorceur est compris entre 1 et 50, et, de préférence, entre 1 et 10.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'on choisit une température  $T_0$  comprise entre  $-100^\circ\text{C}$  et  $+100^\circ\text{C}$ , de préférence entre  $-70$  et  $+20^\circ\text{C}$ .

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que la concentration en amorceur dans le flux combiné est comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^{-1}$  mole/l.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que la concentration en monomère(s) dans le flux combiné est de 10 à 100 % en poids, notamment de 30 % à 70 % en poids.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que le solvant ou mélange de solvants du ou des monomère(s) et celui du système d'amorçage sont des solvants aprotiques, polaires ou non polaires, choisis chacun parmi les solvants aromatiques, tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène ou les solvants tels que le tétrahydrofurane, le diglyme, le tétraglyme, l'ortho-terphényle, le biphenyle, la décaline, la tétraline ou le diméthylformamide et leurs mélanges.

11. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le flux  $F_m$  comprend le(s) monomère(s) à l'état pur.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme micromélangeur, un micromélangeur de type cyclone ou à jets tangentiels ou un micromélangeur à jets d'impact.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que l'on utilise comme réacteur de polymérisation, un réacteur tubulaire, un réacteur agité continu, un réacteur à film mince, une tour d'atomisation, une extrudeuse dégazeuse.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, pour la préparation d'un copolymère séquencé, caractérisé par le fait qu'on injecte, dans un deuxième micromélangeur, un flux d'un second monomère, le polymère vivant déjà formé jouant le rôle de macroamorceur pour la polymérisation de ce second monomère, et le cas échéant, on injecte ensuite un flux d'un troisième monomère dans un troisième micromélangeur, le copolymère biséquencé vivant déjà formé jouant le rôle de macroamorceur pour la polymérisation de ce troisième monomère.

15. Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on injecte dans le micromélangeur, comme amorceur, un polymère vivant préparé à partir d'un monomère (méth)acrylique, vinylaromatique ou diénique conjugué.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait qu'on désactive le (co)polymère obtenu par

réaction avec une source de protons consistant notamment en un alcool, de l'eau ou un acide protonique : et, le cas échéant, on conduit une transestérification ou une hydrolyse en milieu acide du (co)polymère obtenu.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, dans lequel le monomère utilisé est le méthacrylate de méthyle, conduisant à un poly(méthacrylate de méthyle) ayant une syndiotacticité supérieure à 65 %.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

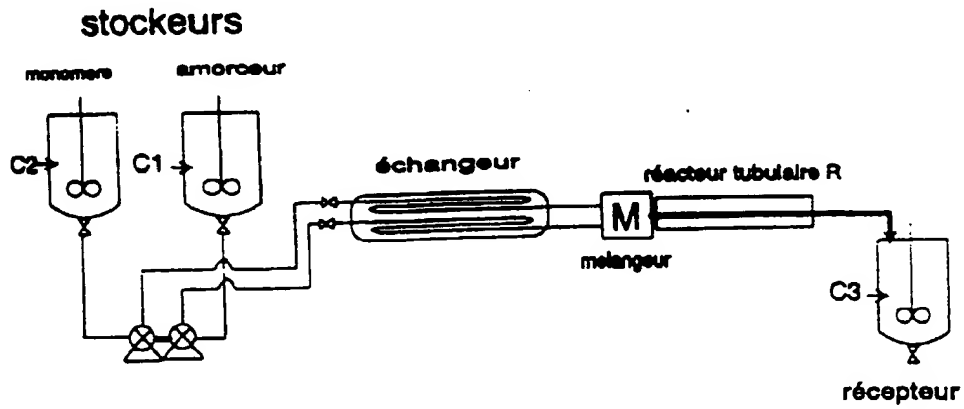


FIGURE 1

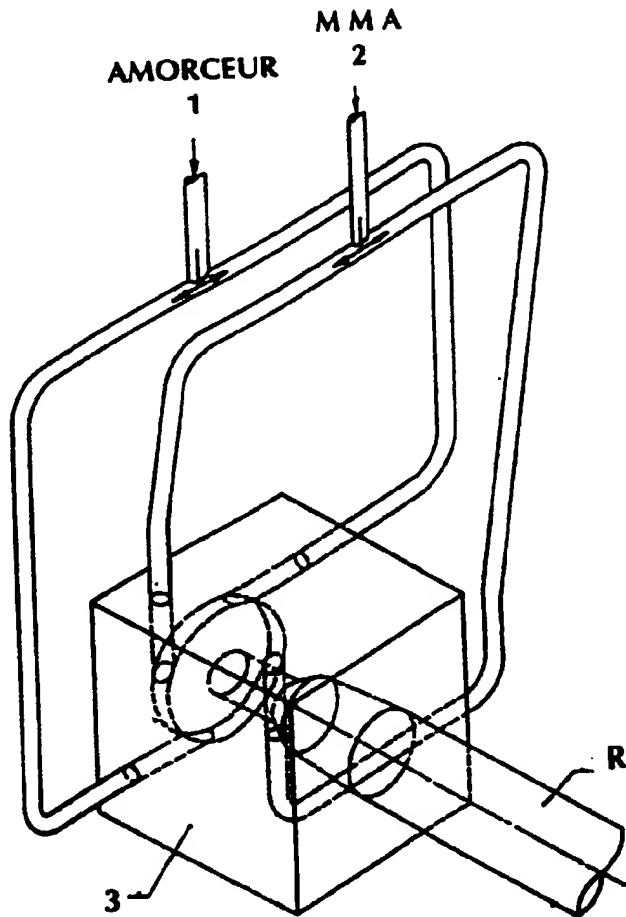


FIGURE 2

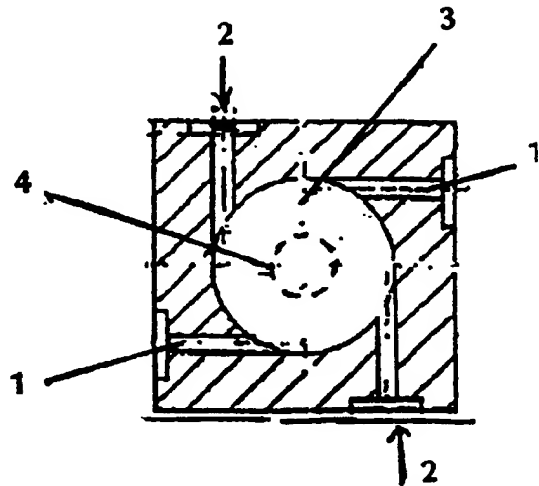


FIGURE 3



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 96 40 1036

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	FR-A-2 305 444 (TOYO SODA MANUFACTURING CO.)		C08F20/12
D,A	EP-A-0 524 054 (ELF ATOCHEM S.A.)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29 Août 1996	Examinateur Cauwenberg, C
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : arrière-plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (12.92) (P04C02)